

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
11. Dezember 2003 (11.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/101216 A2

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: A23F 5/24, 5/46,  
5/48, A23L 1/22, 1/234, A23F 5/44

(74) Anwalt: STILKENBÖHMER, Uwe; Eisenführ, Speiser  
& Partner, Martinistr. 24, 28195 Bremen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/05542

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,  
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:  
27. Mai 2003 (27.05.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 24 083.3 31. Mai 2002 (31.05.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,  
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SYMRISE GMBH & CO. KG [DE/DE]; Mühlen-  
feldstr. 1, 37603 Holzminden (DE).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-  
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KINDEL, Günter  
[DE/DE]; Grabenstr. 1, 37671 Höxter (DE). KRAM-  
MER, Gerhard [DE/DE]; Wagnerstrasse 4, 37603  
Holzminden (DE). TRAUTZSCH, Stephan [DE/DE];  
Viktoria-Luise-Weg 6, 37603 Holzminden (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/101216 A2

(54) Title: COFFEE AROMA HAVING AN IMPROVED STABILITY

(54) Bezeichnung: KAFFEE-AROMA MIT VERBESSERTER STABILITÄT

(57) Abstract: The invention relates to a method for imparting an aroma of freshly ground and freshly brewed coffee to foodstuffs. The invention is characterized in that the aromatic substances required for imparting the aroma of freshly brewed or freshly ground coffee are produced in separate formulations and are combined for use in foodstuffs or perfumery products.

(57) Zusammenfassung: Verfahren, um Nahrungsmitteln ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in getrennter Formulierung hergestellt und für den Einsatz in Lebensmittel oder Parfümerieprodukten rekombiniert werden.

**Kaffee-Aroma mit verbesserter Stabilität**

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf Aromazusammensetzungen, die in der Lage sind, Nahrungsmitteln ein Aroma von Kaffee und Kaffee-haltigen Getränken, insbesondere von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee-Getränken zu verleihen und deren Haltbarkeit im Rahmen der handelsüblichen Mindesthaltbarkeitszeiträume liegt. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Nahrungsmittel und insbesondere auf Instant- oder Trockenprodukte, die mit derartigen Zusammensetzungen aromatisiert sind. Weiterhin bezieht sich die Erfindung auf Aromazusammensetzungen, die in der Lage sind, Raumluft und/oder Gegenständen ein Aroma nach frisch gemahlenem oder frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen.

Es gibt ein ständiges Bedürfnis nach neuen Aromazusammensetzungen, um Nahrungsmitteln gewünschte Aromen zu verleihen oder das vorhandene Aroma von Nahrungsmitteln zu verstärken, zu verbessern oder zu modifizieren. Die Anforderung an diese Aromenkompositionen sind neben einem authentischen, dem Vorbild entsprechenden, Aromaprofil, insbesondere auch die Haltbarkeit und Stabilität der Aromaeigenschaften in einem Lebensmittelendprodukt für den Mindesthaltbarkeitszeitraum, der üblicherweise für das Lebensmittel selbst im Handel vorgegeben wird. Derartige Aromazusammensetzungen im Bereich von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee können vom röstigen, süßen, kakaoartigen, karamelartigen oder schwarz gerösteten Typ sein. Nach einem haltbaren Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee, wie Bohnen-Kaffee, Cappuccino oder Espresso, wurde vielfach gesucht, aber es hat sich bisher als sehr schwer erreichbar herausgestellt.

WO 00/69274 beschreibt die gemeinsame Anwendung von Kaffee-Aroma und Kaffee-Extrakt in Getränke-Applikationen. Die getrennte Lagerung von Aroma und Konzentrat verbessert die Stabilität des Gesamtsystems. Es ist jedoch bekannt, dass Kaffee-Aromen insbesondere in der Flüssiganwendung nur begrenzt stabil sind.

In KR-A 8802027 wird ein Verfahren für die Herstellung einer aromareichen Fraktion aus Kaffee-Extrakt und deren Verwendung für Instant-Getränke beschrieben. Dabei wird gefriergetrockneter Kaffee-Extrakt und die sprühgetrocknete Aromafraktion in Kombination zur Verbesserung der Aromaeigenschaften von Instant-Getränken mit Kaffee-Aroma eingesetzt.

Für die Herstellung einer Aromamischung, die den sensorischen Eindruck von frisch gebrühtem Kaffee hervorruft, ist die Verwendung von verschiedenen Aromastoffen aus unterschiedlichen chemischen Stoffklassen notwendig. Einzelne Aromakomponenten sind ungeeignet, um einem Nahrungsmittel ein echtes und vollständiges Kaffee-Aroma zu verleihen. In Mischungen nehmen einzelne Aromastoffe bevorzugt an chemischen Reaktionen teil. Diese Reaktionen führen zu einer verringerten Lagerfähigkeit und verringerten Stabilität von Kaffee-Aromakompositionen. Dies trifft sowohl auf die Formulierung mit einem flüssigen Träger sowie in der Formulierung als trockenes Aroma zu.

In der Veröffentlichung von Mayer, Czerny und Grosch (Eur. Food Res Technol. 2000, 211, 272-276) wurde beschrieben, dass im typischen Aroma von gerösteten Kaffee-Bohnen etwa 25 aromawirksame Einzelkomponenten identifiziert wurden. Die Autoren beschreiben, dass durch Zusammenmischen von mindestens 24 dieser Komponenten das Aroma von Kaffee nachgebildet werden kann. Die auf diese Weise hergestellte Flüssigaroma ist insbesondere auch auf den üblichen Trägersystemen durch geringe Stabilität gekennzeichnet. Schon nach kurzer Zeit gehen die typischen Kaffee-Noten verloren. Im Verlauf der Lagerung dieser Nachbildung entstehen Fehlnoten, die als faulig, chemisch und angebrannt zu bezeichnen sind.

Es besteht daher ein Bedarf nach einfachen Aromazusammensetzungen, die über einen handelsüblichen Mindesthaltbarkeitszeitraum in der Lage sind, Nahrungsmitteln ein Aroma von Kaffee und Kaffee-haltigen Getränken, insbesondere von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee-Getränken, zu verleihen. Bevorzugt sollte eine Aromazusammensetzung weniger als 24 Aromaverbindungen enthalten

und länger als 6 Monate, bevorzugt länger als 12 Monate, insbesondere bevorzugt länger als 18 Monate haltbar sein.

5 Gleichermäßen gibt es einen Bedarf nach Nahrungsmitteln, die mit einer Mischung von Aromakomponenten derart aromatisiert sind, dass das resultierende Produkt einen Geschmack oder ein Aroma nach frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee, Kaffee-Macchiato, Cappuccino oder Espresso aufweist.

10 Primärer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung zur Vermittlung eines Kaffee-Aromas, umfassend die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 1:

- 1a) Methylfuranthiol-2,3
- 15 1b) Furfurylthiol
- 1c) Methanthiol
- 1d) 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)
- 20 1e) Methylthiobutylformiat-3,3

sowie in einer oder mehreren von den Aromastoffen der Gruppe 1 getrennten Komponente bzw. Komponenten die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 2:

- 25 2a) 3-Methylthiopropional
- 2b) o-Methylthiophenol (Thiogujakol)
- 30 2c) 2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)

2d) 2-Acetylthiazol,

die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 3:

5

3a) 2-Methylbutanal

3b) 3-Methylbutanal

3c) Butandion -2,3

10

3d) Methyl-diethylpyrazin-3,5,2

3e) 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und/oder 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin  
und/oder 2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin

15

3f) 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)

3g) 4-Vinylguajacol

20

3h) 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-  
2,5,4,3)

3i) 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon,  
(Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)

25

sowie

die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 4:

30

4a) Acetaldehyd

- 5 -

4b) Propionaldehyd

4c) Damascenon-beta

5 4d) Pentandion-2,3.

10 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein entsprechendes Verfahren, um Nahrungsmitteln oder anderen Gegenständen ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in physikalisch getrennter Formulierung hergestellt und z.B. für den Einsatz in Lebensmittel- oder Parfümerieprodukten kombiniert bzw. rekombiniert werden. In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise eine  
15 erfindungsgemäße Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung eingesetzt.

Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen und der nachfolgenden Beschreibung.

20 Die Erfindung basiert auf der Feststellung, dass die Verbindungen der Gruppen 1 bis 4 (vgl. auch die nachfolgenden Tabellen 1 bis 4) in Aromakompositionen das Aromaprofil von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee ergeben.

#### 25 **Gruppe 1: Untermischung „Verbindungen mit einer freien Thiol-Gruppe“**

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 1 gelisteten Verbindungen 1a bis 1e unverzichtbar sind.

30

**Tabelle 1**

Aromastoffe der Gruppe 1; Aromastoffe mit einer freien Thiol-Gruppe

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	3188	28588-74-1
(1b)	Furfurylthiol	2493	98-02-2
(1c)	Methanthiol	2716	74-93-1
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	3896	5287-45-6
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	3855	50746-10-6

5 **Gruppe 2: Untermischung „schwefelhaltige Aldehyde, Phenol, Thiazoline und Thiazole“**

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 2 gelisteten Verbindungen 2a bis 2d unverzichtbar sind.

**Tabelle 2**

Aromastoffe der Gruppe 2; schwefelhaltige Aldehyde, Phenol, Thiazoline und Thiazole

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(2a)	3-Methylthiopropional	2747	3268-49-3
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	3210	1073-29-6
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	3817	29926-41-8
(2d)	2-Acetylthiazol	3328	24295-03-2

**Gruppe 3: Basis-Noten: Aldehyde, Ketone, Pyrazine, Phenole, Furanone**

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 3 gelisteten Verbindungen 3a bis 3h unverzichtbar sind.

### 5 Tabelle 3

Aromastoffe, die keinen Schwefel enthalten: Aldehyde, Ketone, Pyrazine, Phenole, Furanone

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(3a)	2-Methylbutanal	2691	96-17-3
(3b)	3-Methylbutanal	2692	590-86-3
(3c)	Butandion -2,3	2370	431-03-8
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	3916	18138-05-1
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin (2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl- pyrazin)	3149	13925-07-0 13360-65-1 55031-15-7
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)	3433	24168-70-5
(3g)	4-Vinylguajacol	2675	7786-61-0
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	3174	3658-77-3
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	3153	698-10-2



**Gruppe 4: Untermischung Abrundungsnoten: Aldehyde, Norisoprenoide, Ketone**

Es wurde gefunden, dass für die authentische Nachstellung des Aromaprofiles von frisch gemahlenem und frisch geröstetem Kaffee die in Gruppe 4 gelisteten Verbindungen 4a bis 4d unverzichtbar sind.

**Tabelle 4**

Aromastoffe, die keinen Schwefel enthalten und für Abrundungs-Noten wichtig sind

Nummer	Substanz	FEMA	CAS Nummer
(4a)	Acetaldehyd	2003	75-07-0
(4b)	Propionaldehyd	2923	123-38-6
(4c)	Damascenon-beta	3420	23696-85-7
(4d)	Pentandion-2,3	2841	600-14-6

Die Gruppen 2 bis 4 können darüber hinaus weitere Aromastoffe wie beispielsweise Dimethyltrisulfid und/oder Furfurylthiopentanon-4,2 und/oder Prenylthioacetat und/oder Vanillin und/oder Acetylmethylcarbinol und/oder Hexandion-3,4 und/oder Methylcyclohexenolon und/oder Methylcyclopentenolon und/oder 2-Methoxy-3-methylpyrazin und/oder Tetrahydrochinoxalin enthalten.

In Kompositionsversuchen zeigten unterschiedliche Mengenverhältnisse der Verbindungen in den Gruppen 1 bis 4 röstige, kaffee-typische Aromaeindrücke. Der Charakter von frisch-gebrühtem Kaffee wurde insbesondere durch die in den Tabellen 5 bis 8 angegebenen Mengenverhältnisse erreicht.

**Tabelle 5**

Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	0,4-2,0
(1b)	Furfurylthiol	1,2-2,2
(1c)	Methanthiol	40-53
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	1,2-3,2
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	0,4-4

5

**Tabelle 6**

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropenal	2,0-2,5
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,1-1,5
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,1-1,5
(2d)	2-Acetylthiazol	0,1-1,5

10

**Tabelle 7**

Aromastoffe der Gruppe 3

Nr.	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	200-350
(3b)	3-Methylbutanal	140-220
(3c)	Butandion -2,3	400-520
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	0,2-2,0
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	2,1-5,0

Nr.	Substanz	Gewichtsteile
	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso-butyl-pyrazin-2,3)	0,1-1,8
(3g)	4-Vinylguajacol	40-140
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxy-furanon-2,5,4,3)	220-680
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	0,5-2

**Tabelle 8**

Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	90-1200
(4b)	Propionaldehyd	20-180
(4c)	Damascenon-beta	1-5
(4d)	Pentandion-2,3	30-360

5

In einer bevorzugten Ausführungsform wurden die Aromastoffe der Gruppe 1 in die beiden Untergruppen 1.1 und 1.2 unterteilt, wobei die Untergruppen 1.1 und 1.2 jeweils getrennt vorformuliert, d.h. jeweils separat auf Trägermaterial aufgebracht werden. Untergruppe 1.1 umfasst folgende Verbindungen: Methylfuranthiol-2,3 (1a),  
 10 Furfurylthiol (1b), 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol) (1d), Methylthiobutylformiat-3,3 (1e). Untergruppe 1.2 umfasst Methanthiol (1c).

Die Mengenverhältnisse der Untergruppen 1.1 und 1.2 liegen vorteilhafterweise im Bereich 1 :5 bis 1:50, bevorzugt im Bereich 1:10 und 1:30.

15

Besonders bevorzugt werden Aromamischungen mit der in den Tabellen 9 bis 12 genannten Zusammensetzung verwendet.

**Tabelle 9**

Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	1,00
(1b)	Furfurylthiol	2
(1c)	Methanthiol	40
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	2
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	2

5

**Tabelle 10**

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropional	2
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	1
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	1
(2d)	2-Acetylthiazol	1

10

**Tabelle 11**

Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	250
(3b)	3-Methylbutanal	150
(3c)	Butandion -2,3	400
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	1
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin	3

	(2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)	1
(3g)	4-Vinylguajacol	50
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	300
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	1

**Tabelle 12**

Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	500
(4b)	Propionaldehyd	100
(4c)	Damascenon-beta	1
(4d)	Pentandion-2,3	100

5

Eine weitere bevorzugte Aromamischung umfasst die in den Tabellen 13 bis 16 aufgeführten Aromastoffe.

**Tabelle 13**

Aromastoffe der Gruppe 1

10

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	0,675
(1b)	Furfurylthiol	1,65
(1c)	Methanthiol	45,35
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	1,65
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	0,75

**Tabelle 14**

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropional	2,2
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,25
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,25
(2d)	2-Acetylthiazol	0,25

5

**Tabelle 15**

Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	310
(3b)	3-Methylbutanal	180
(3c)	Butandion -2,3	480
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	0,65
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin (2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	2,40
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso- butylpyrazin-2,3)	0,55
(3g)	4-Vinylguajakol	100
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	650
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	1

**Tabelle 16**

Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	1000
(4b)	Propionaldehyd	150
(4c)	Damascenon-beta	2
(4d)	Pentandion-2,3	330

5

Eine weitere bevorzugte Aromamischung umfasst die in den Tabellen 17 bis 20 aufgeführten Aromastoffe.

**Tabelle 17**

10 Aromastoffe der Gruppe 1

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(1a)	Methylfuranthiol-2,3	1,5
(1b)	Furfurylthiol	2,0
(1c)	Methanthiol	50,0
(1d)	3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)	3,0
(1e)	Methylthiobutylformiat-3,3	3,0

**Tabelle 18**

Aromastoffe der Gruppe 2

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(2a)	3-Methylthiopropional	2,0
(2b)	o-Methylthiophenol (Thioguajakol)	0,5
(2c)	2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)	0,5
(2d)	2-Acetylthiazol	0,5

5

**Tabelle 19**

Aromastoffe der Gruppe 3

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(3a)	2-Methylbutanal	200
(3b)	3-Methylbutanal	200
(3c)	Butandion -2,3	500
(3d)	Methyldiethylpyrazin-3,5,2	2,0
(3e)	2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin, 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin (2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin)	4,0
(3f)	2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin (Methoxyiso- butylpyrazin-2,3)	1,0
(3g)	4-Vinylguajakol	50
(3h)	2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-2,5,4,3)	500
(3i)	4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon (Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)	2



**Tabelle 20**

Aromastoffe der Gruppe 4

Nummer	Substanz	Gewichtsteile
(4a)	Acetaldehyd	250
(4b)	Propionaldehyd	100
(4c)	Damascenon-beta	2
(4d)	Pentandion-2,3	300

5

In überraschender Weise wurde festgestellt, dass die separate Formulierung von Gruppe 1 und den Gruppen 2, 3 und 4 nach dem Schema in Tabelle 21 zu einer deutlich verbesserten Stabilität und Haltbarkeit des Kaffee-Aromas in trockenen Anwendungsformen führt.

10

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren daher dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 als separate Bausteine A bis D zu den nachfolgenden Kombinationen I bis IV kombiniert werden.

**Tabelle 21**

Kombinationsschema für die getrennte Formulierung der Aromastoffe in den Gruppen 1 bis 4.

Kombination	Separate Bausteine			
	A	B	C	D
I	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 3 Gruppe 4	-----	-----
II	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 4	Gruppe 3	-----
III	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3 Gruppe 4	-----
IV	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4

5

Für die Rekombination der getrennt formulierten Aromabausteine A, B, C und D wurden die in Tabelle 22 aufgeführten Mengenverhältnisse als besonders günstig für das Aromaprofil von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee gefunden.

10

**Tabelle 22**

Kombinationsschema für die getrennte Formulierung der Aromastoffe in den Gruppen 1 bis 4. Alle Angaben sind in Gewichtsteilen.

Kombination	Separate Bausteine			
	A	B	C	D
I	40 bis 60	1800 bis 3300	-----	-----
II	40 bis 60	600 bis 1500	1400 bis 1800	-----
III	40 bis 60	2 bis 6	1800 bis 3300	-----
IV	40 bis 60	2 bis 6	1400 bis 1800	1600 bis 1500

Es wurde festgestellt, dass eine derartige Aromazusammensetzung Nahrungsmitteln, zum Beispiel Getränken, Instant-Getränken, Süßwaren, Backwaren und Fettfüllungen sowie Milchprodukten, das Aroma von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee verleihen kann. Der Begriff "Aroma" wird hier so verstanden, dass er auch  
5 "Geschmack" umfasst, d. h. die sensorische Wahrnehmung. Ebenso wird der Begriff "aromatisieren" hier auch so verstanden, dass er "mit Geschmacksstoffen versetzen" umfasst, wie einen Geschmack zu verleihen.

Überraschend wurde festgestellt, dass die Stabilität der gesamten Aromamischung,  
10 bestehend aus den Kombinationen I, II, III, IV der Bausteine A, B, C, D bestehend aus den Gruppen 1 bis 4, in der Lebensmittelanwendung durch die getrennte Formulierung erheblich verbessert wird. Für die Stabilität wesentlich ist die physikalische Trennung der Aromastoffe der Gruppe 1 von den übrigen Aromastoffen der Gruppen 2 bis 4. Die physikalische Trennung der Bausteine A, B, C, D kann z.B. durch  
15 folgende Formulierungsverfahren erfolgen:

- Emulsionen (z.B. Multiplemulsionen)
- Verkapselung (Granulierung, Extrusion, Gelatine kapseln, Koacervation etc.)
- Aufziehen auf Trägerstoffe (Plated Adsorption)
- 20 - Extrusion
- Dispersionen
- Molekulare Inklusion (Zeolithe, Cyclodextrine)
- getrennte Kondensation
- essbare Filme und Schichten
- 25 - Schichten-Coatings

Die Herstellung der Bausteine A, B, C, D in verkapselter Form kann dabei vorzugsweise wie in EP-A 870537, WO-A 00/36931 oder EP-A 1099385 beschrieben erfolgen.

Die Erfindung bezieht sich daher ferner auf aromatisierte Nahrungsmittel, die mit einem Aromasystem, das auf der Technologie der getrennten Formulierung basiert, hergestellt werden.

- 5      Bevorzugt ist die Trennung auf festen Trägersystemen. Entsprechend geeignete Trägersysteme für die getrennte Formulierung der Bausteine A, B, C, D sind beispielsweise:

	Lactose – Dextrose
10	Maltodextrin
	Mannit
	Sorbit
	MgCO <sub>3</sub>
	Silicagel
15	Mikro Cellulose
	Harze (z.B. Damar-Harz)
	Agar Agar
	Gelatine
	Molkepulver
20	Milchpulver
	Fettpulver
	Eiweißpulver
	Malzextrakte (Karamel)
	Cellulose
25	Stärke
	modifizierte Stärke
	Dextrine
	Wachse
	Pektine
30	Schellack
	Pigmente
	Verdickungsmittel

Die Bausteine A, B, C, D können auf gleichen oder verschiedenen Trägersystemen formuliert werden. Bevorzugt wird für alle Bausteine das gleiche Trägersystem angewendet.

5

Geeignete Trägersysteme für Raumbeduftungen sind Polymerträger auf organischer oder anorganischer Basis.

10 Bevorzugte Trägersysteme für Raumbeduftungen auf organischer Basis sind Polypropylenträger (z.B. Firma Membrana, Accurel MP 1000, mikroporöses Polypropylen-Pulver).

### Beispiele

#### Beispiel 1

##### Instant-Getränk

5

##### Grundrezeptur Instant-Getränk Typ Cappuccino

Inhaltsstoff	Gewichtsteile
Zucker	345
Magermilchpulver	291
Löslicher Bohnenkaffee	210
Lactose	128
Stabilisator	26
Erfindungsgemäßes Aroma	0,05 – 5

10 In diesem Beispiel wird der Aromaeindruck nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee bei dem Aufgießen der Instant-Getränkemischung mit heißem Wasser durch simultane Freisetzung der Aromastoffe der einzelnen Untermischungen erzeugt. Erfindungsgemäßes Aroma wird in der Form hergestellt, dass die in Tabelle 21 aufgeführten Bausteine A, B, C, D bestehend aus Stoffen der Gruppen 1 bis 4 getrennt mit einem für Lebensmittel geeigneten oder für Beduftungszwecke geeigneten Trägersystem formuliert werden. Für die Anwendung im Instant-Getränk-  
15 bereich können nun die in den Tabellen 21 und 22 aufgeführten Kombinationen gemischt werden.

20 Die Anwendung der beschriebenen Kaffee-Aromamischung, bestehend aus der Vermengung von getrennt formulierten Bausteinen A, B, C und D ist neben der Anwendung in Lebensmitteln auch für Parfümierungen interessant. Bei den Versuchen mit dem beschriebenen Aroma wurde überraschend gefunden, dass Gegenstände, umschlossene Räume und Gebäudeteile mit einem angenehmen Duft nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee aromatisiert werden können.

Eine weiter verbesserte Ausführungsform stellt die Trennung von Methanthiol (1c; Untergruppe 1.2) von den anderen Thiolen der Untergruppe 1.1 dar.

5     Methanthiol wird als 1 Gew.-%ige Lösung mit 20-25 Gew.-% Beladung in einem Sprühgranulat geträgert bzw.verkapselt.

Das Methanthiol-haltige Granulat wird mit den anderen getrennt formulierten (hier: verkapselten) Thiolen der Untergruppe 1.1 sowie den getrennt formulierten Aromastoffen der Gruppen 2 bis 4 zu einem in hervorragendem Maße an frisch  
10     geröstetem Kaffee erinnernden Mischungen kombiniert.

Der Vorteil der getrennten Verkapselung von Methanthiol und den anderen Thiolen liegt in der größeren Variabilität der daraus zu schaffenden Kombinationen. Methanthiol hat entgegen den anderen Thiolverbindungen einen deutlich größeren  
15     Dosierungsspielraum.

Die erfindungsgemäßen Kaffee-Aromamischungen werden üblicherweise mit Dosierungen von 10g-100g/ 100 kg Lebensmittel eingearbeitet.

20

### Beispiel 2

#### Raumbeduftung

Die Aromabausteine A,B,C und D werden jeweils auf ein geeignetes inertes  
25     Trägermaterial mit adsorbierenden Eigenschaften appliziert.

Der Beladungsgrad des Flüssigbausteins auf das Trägermaterial kann üblicherweise von 1 Gew.-% bis 10 Gew.-% gewählt werden.

30     Als Trägermaterial kann beispielsweise ein Produkt der Firma Membrana, Accurel MP 1000 (mikroporöses Polypropylen-Pulver) verwendet werden.

Die so formulierten Bausteine werden anteilmäßig analog der Tabellen 21 und 22 rekombiniert.

5 Es wurde gefunden, dass die Lagerstabilität des nach o.g. Schemas formulierten Aromas deutlich höher ist, als die Lagerstabilität eines entsprechend gemischten Flüssigaromas.

10 - In einem geschlossenen Gefäß verliert das Flüssigaroma nach 1-2 Tagen den typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee und es bilden sich brandige und chemische Fehlnoten.

15 - In einem geschlossenen Gefäß bewahrt das erfindungsgemäß formulierte Aroma über einen Zeitraum von mind. einem Monat den typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee ohne Ausbildung von störenden Fehlnoten.

Das nach o.g. Schema formulierte Gemisch der Aromabausteine A,B,C und D wird in folgenden Applikationen getestet:

20

1.) Einfache Exposition:

25 Ca. 1 g des Gemisches wird in ein flaches, offenes Gefäß gegeben und in einem geschlossenen Raum exponiert. Bereits nach wenigen Sekunden ist in der Raumluft ein angenehmer typischer Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee wahrnehmbar. Auch nach einer Expositionsdauer von acht Stunden entspricht der Raumduft dem o.g. Profil.

2.) Exposition über Kartusche und Luftstrom:

30



Ca. 2 g des Gemisches werden in eine Plastikkartusche gefüllt. Durch die Kartusche wird mit Hilfe eines Dosierungsapparates ein gepulster Luftstrom geleitet und in die Umgebungsluft entlassen. Innerhalb von geschlossenen Räumen wird so eine punktuelle und kontrollierte Raumbeduftung erzielt. Es wurde festgestellt, dass folgende Parameter in einem Abstand von 1-3 Metern vom Dosierungsapparat, einen angenehmen, typischen Geruch von frisch gebrühtem, bzw. frisch gemahlenem Kaffee erzeugen:

Pulsfrequenz: 1-2 sec. Luftstrom, 10-20 sec. Pause

Es wurde gefunden, dass dieser Versuchsaufbau eine punktuelle Raumbeduftung, im oben beschriebenen Intervallbetrieb, über den Zeitraum von mind. 24 Stunden ermöglicht.

Je nach Raum- und Umgebungsparameter (Raumvolumen, Konvektion, seitliche Luftströmung etc.) ist eine Anpassung der Pulsfrequenz notwendig.

3.) Exposition über Doppelkartusche und getrennte Luftströme:

In einer parallel angeordneten Doppelkartusche wird in Kammer 1 ein nach o.g. Schema formuliertes Gemisch der Bausteine A,B,C,D gefüllt (2-5 g). In Kammer 2 werden nur die nach o.g. Schema formulierten Bausteine A und C gefüllt (2-5 g im Verhältnis 1:10 – 10:1). Durch die Doppelkartusche wird, wie unter 2.) erwähnt, ein für jede Kartusche individuell einstellbarer gepulster Luftstrom geleitet. Neben einer beliebigen Variation des emittierten Kaffeeduftes kann durch diese Anordnung auch eine deutliche Verlängerung der Kaffeeduftausgabe in Vergleich zu 2.) erreicht werden (ca. 3 – 5 Tage im Intervallbetrieb).

**Beispiel 3**

Eiskaffeegetränk

Grundrezeptur Eiskaffee Instantgetränk

Inhaltsstoff	Gewichtsteile
Zucker	787,5
Dextrose	157,5
Löslicher Bohnenkaffee	52,5
Erfindungsgemäßes Aroma	0,05 - 5

5

8 g dieser Mischung werden in 100 ml kalter Milch (3,5% Fett) intensiv verrührt.

10

Eiskaffeegetränke lassen besonders wegen der tiefen Temperatur und ihrer Zusammensetzung einen typischen Geschmack nach frisch gebrühtem Kaffee vermissen. In diesem Beispiel wird der Aromaeindruck nach frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee beim Verrühren der aromahaltigen Instantformulierung mit der Milch erzeugt. Der Charakter des Getränkes mit erfindungsgemäßem Aroma weist einen typischeren Geschmack in Richtung von frisch geröstetem und frisch gebrühtem Kaffee auf als die Formulierung ohne Aroma.

15

Patentansprüche

1. Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung zur Vermittlung eines Kaffee-Aromas, umfassend die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 1:

5

1a) Methylfuranthiol-2,3

1b) Furfurylthiol

10

1c) Methanthiol

1d) 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)

1e) Methylthiobutylformiat-3,3

15

sowie in einer oder mehreren von den Aromastoffen der Gruppe 1 getrennten Komponente bzw. Komponenten die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 2:

2a) 3-Methylthiopropional

20

2b) o-Methylthiophenol (Thioguajakol)

2c) 2-Acetyl-2-thiazolin (Acetylthiazolin)

25

2d) 2-Acetylthiazol,

die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 3:

3a) 2-Methylbutanal

30

3b) 3-Methylbutanal

- 5
- 3c) Butandion -2,3
- 3d) Methyl-diethylpyrazin-3,5,2
- 3e) 2-Ethyl-3,5-dimethylpyrazin und/oder 2-Ethyl-3,6-dimethylpyrazin  
und/oder 2 (oder 3)-ethyl-3,5 (oder 2,5)-dimethyl-pyrazin
- 10
- 3f) 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, (Methoxyisobutylpyrazin-2,3)
- 3g) 4-Vinylguajacol
- 3h) 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon, (Dimethylhydroxyfuranon-  
2,5,4,3)
- 15
- 3i) 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon,  
(Methylethylhydroxyfuranon-4,5,3,2)
- sowie
- 20
- die folgenden Aromastoffe einer Gruppe 4:
- 4a) Acetaldehyd
- 25
- 4b) Propionaldehyd
- 4c) Damascenon-beta
- 4d) Pentandion-2,3.
- 30

2. Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach Anspruch 1, wobei

I die Aromastoffe der Gruppen 2, 3 und 4 gemeinsam in einer Komponente

5

oder

II die Aromastoffe der Gruppen 2 und 4 gemeinsam in einer Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 4 in einer separaten weiteren Komponente

10

oder

III die Aromastoffe der Gruppen 3 und 4 gemeinsam in einer Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 2 in einer separaten weiteren Komponente

15

oder

IV die Aromastoffe der Gruppe 2 in einer Komponente, die Aromastoffe der Gruppe 3 in einer weiteren Komponente und die Aromastoffe der Gruppe 4 in noch einer weiteren separaten Komponente

20

eingesetzt werden.

25

3. Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei die Aromastoffe der Gruppe 1

- gemeinsam in einer Komponente

oder

- in zwei getrennten Komponenten eingesetzt werden, von denen die eine Komponente aus den Aromastoffen

30

1a) Methylfuranthiol-2,3

1b) Furfurylthiol

5 1d) 3-Methyl-2-buten-1-thiol (Prenylthiol)

1e) Methylthiobutylformiat-3,3

und die andere Komponente aus dem Aromastoff

10

1c) Methanthiol

besteht.

15 4. Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche, wobei zumindest eine der eingesetzten Komponenten der Aromazusammensetzung auf einem festen Trägersystem formuliert ist.

20 5. Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach Anspruch 4, wobei jede der eingesetzten Komponenten getrennt von der oder den anderen eingesetzten Komponenten auf einem festen Trägersystem formuliert ist, wobei das feste Trägersystem vorzugsweise für jede der eingesetzten Komponenten das Gleiche ist.

25 6. Instant-Getränkemischung umfassend:  
- eine Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der vorangehenden Ansprüche sowie  
- weitere typische Bestandteile.

30 7. Nahrungsmittel, umfassend eine sensorisch wirksame Menge einer Mehrkomponenten-Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

8. Verwendung einer Mehrkomponenten-Aromazusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Erzeugen, Verstärken oder Modifizieren eines Kaffee-Aromas und/oder eines Kaffee-Geruchs.
- 5
9. Verfahren, um Gegenständen ein Aroma von frisch gemahlenem und frisch gebrühtem Kaffee zu verleihen, dadurch gekennzeichnet, dass die für den Aromaeindruck von frisch gebrühtem oder frisch gemahlenem Kaffee notwendigen Aromastoffe in physikalisch getrennter Formulierung hergestellt und für den Einsatz kombiniert bzw. rekombiniert werden.
- 10
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 eingesetzt werden:
- 15
- 1) Gruppe 1 enthaltend die Aromakomponenten Methylfuranthiol-2,3, Furfurylthiol, Methanthiol, 3-Methyl-2-buten-1-thiol und Methylthio-butylformiat-3,3;
- 20
- 2) Gruppe 2 enthaltend die Aromakomponenten 3-Methylthiopropional, o-Methylthiophenol, 2-Acetyl-2-thiazolin und 2-Acetylthiazol;
- 25
- 3) Gruppe 3 enthaltend die Aromakomponenten 2-Methylbutanal, 3-Methylbutanal, Butandion-2,3, Methyl-diethylpyrazin-3,5,2, Dimethyl-ethylpyrazin-3,2, 2-Methoxy-3-(1-methylpropyl)-pyrazin, 4-Vinylgajacol, 2,5-Dimethyl-4-hydroxy-3(2H)-furanon und 4-Methyl-5-ethyl-3-hydroxy-2(5H)-furanon;
- 30
- 4) Gruppe 4 enthaltend die Aromakomponenten Acetaldehyd, Propionaldehyd, Damascenon-beta und Pentandion-2,3,

wobei die Aromastoffe der Gruppe 1 in physikalisch getrennter Formulierung von den Aromastoffen der Gruppen 2, 3 und 4 hergestellt werden.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Aromastoffe der Gruppen 1 bis 4 nach Anspruch 2 als separate Bausteine A bis D zu den nachfolgenden Kombinationen I bis IV kombiniert werden:

Kombi- nation	Separate Bausteine			
	A	B	C	D
I	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 3 Gruppe 4	-----	-----
II	Gruppe 1	Gruppe 2 Gruppe 4	Gruppe 3	-----
III	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3 Gruppe 4	-----
IV	Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3	Gruppe 4

12. Aromatisierte Nahrungsmittel, dadurch gekennzeichnet, dass sie nach dem Verfahren gemäß mindestens einem der Ansprüche 9 bis 11 hergestellt werden.